

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-157557

(43)Date of publication of application : 20.06.1995

(51)Int.CI. C08G 69/44
C08G 69/44
C08G 81/00

(21)Application number : 05-307871

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 08.12.1993

(72)Inventor : TOKIWA YUTAKA
KASAI MASATOSHI
IWAYA YOSHIAKI
NAKAMICHI KIKUMI
TAMURA TSUNEO

(54) PRODUCTION OF BIODEGRADABLE POLYESTER AMIDE COPOLMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer, excellent in biodegradability, strength and heat resistance and useful for a disposable container, a suture thread for surgery, etc., by reacting a mixture of a specific polyester with a polyamide in the coexistence of water until a substance having a specified melting point is provided and then copolymerizing the resultant substances.

CONSTITUTION: This method for producing the objective copolymer is to carry out the ester-amide exchange reaction of a mixture of an aliphatic polyester such as a polyglycolide or a polylactide with an aliphatic polyamide such as nylon 6 or nylon 6, 6 in the coexistence of water until a substance having a lower melting point than those of the respective components of the mixture is provided and then copolymerize the resultant substances.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3385435

[Date of registration] 10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157557

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 69/44
81/00

識別記号
N S R
Z A B
N U T

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-307871

(22)出願日 平成5年(1993)12月8日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の指定代理人 工業技術院生命工学工業技術研究所所長 (外3名)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(74)上記1名の代理人 弁理士 青山 葵 (外2名)

(72)発明者 常盤 豊

茨城県つくば市東1丁目1番3 工業技術院 生命工学工業技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性ポリエステルアミド共重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 実用的に優れた物性および高い生分解性を有するポリエステルアミド共重合体の製造方法を提供する。

【構成】 脂肪族ポリエステルと脂肪族ポリアミドの混合物を水の共存下で加熱溶融して前記脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリアミドに比べて低い融点を有する物質が得られるまでエステルーアミド交換反応を行った後、減圧下で重合させることを特徴とする生分解性ポリエスチルアミド共重合体の製造方法。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステルと脂肪族ポリアミドの混合物を水の共存下で加熱溶融して前記脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリアミドに比べて低い融点を有する物質が得られるまでエステルーアミド交換反応を行った後、減圧下で重合させることを特徴とする生分解性ポリエステルアミド共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は生分解性を有する脂肪族ポリエステルアミド共重合体の新規な製造方法に関するものであり、さらに詳しくはエステルーアミド交換反応効率が高い高重合度の脂肪族ポリエステルアミドの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、生分解性を有する合成高分子の研究開発が盛んに進められ、医療分野をはじめ、昨今の環境保全および廃プラスチック処理問題とも関連して農林業用分野および一般包装用等の幅広い分野で応用されつつある。その中でも、脂肪族ポリエステルは一般に種々のリバーゼや豚肝臓エストラーゼによって加水分解されることが知られている [ネーチャー (Nature)、Vol. 270、11月3日、76、1977]。しかし、このような脂肪族ポリエステルは生分解性を示すが、融点が低く、一般に高分子量体が得られ難いため、耐熱性や強度等の点で実用性に欠き、容器、フィルム、繊維等の広範囲の分野で汎用樹脂として利用し得るものではなかった。

【0003】 これらの問題を解決するため、優れた生分解性を有する脂肪族ポリエステルと優れた物性を有するポリアミドからエステルーアミド交換反応によってポリエステルアミド共重合体を形成し、耐熱性、強度等の物性および生分解性が共に優れたポリマーを得ようとする試みがなされた (特公昭57-26688号公報)。また、脂肪族エステル成分をラクトン化合物とし、これと脂肪族ポリアミドとを溶融状態で反応させ、環状ラクトンの開環重合の後にエステルーアミド交換反応を行うことによってポリエステルアミド共重合体を得ようとする試みもなされた (特開平4-36320号公報)。これらの方法では、エステルーアミド交換反応は、脂肪族ポリアミドおよび脂肪族ポリエステルの融点 (特に、脂肪族ポリエステルの融点) に比べてかなり高温域で行うため、所望の生成物を得るまでの熱履歴でエステル成分および/またはアミド成分の熱分解が生じて共重合体の分子量が著しく低下し、十分な力学物性を持ったポリエステルアミド共重合体が得られ難いという問題があった。

【0004】 また、脂肪族ポリエステルの生分解性と脂肪族ポリアミドの耐熱性を兼ね備えた生成物を得るという目的で、脂肪族ポリエステルと脂肪族ポリアミドの溶融混合物を製造する試み (特開平4-234458号)

10

20

30

40

50

公報) もなされたが、高分子量のポリアミドについては生分解性が認められず、得られた組成物にも完全な生分解性は認められない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記点に鑑み、実用的に優れた耐熱性、強度等の物性を有し、かつ、高い生分解性を有する生分解性ポリエステルアミド共重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこのような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、脂肪族ポリエステルと脂肪族ポリアミドの混合物に水共存下で所定の重合処理を施すことにより、従来技術に比べて分子量が高く、分子量分布の狭い脂肪族ポリエステルアミド共重合体が製造できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、脂肪族ポリエステルと脂肪族ポリアミドの混合物を水の共存下で加熱溶融して前記脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリアミドに比べて低い融点を有する物質が得られるまでエステルーアミド交換反応を行った後、減圧下で重合させることを特徴とする生分解性ポリエステルアミド共重合体の製造方法を要旨とするものである。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本明細書において、脂肪族ポリエステルおよび脂肪族ポリアミドの「脂肪族」とは、そのポリマー分子中に芳香族環を有さないことを意味する。したがって、ポリエステルおよびポリアミドを合成する際に使用するモノマーは全て芳香族環を有さない脂肪族 (脂環族を含む) モノマーである。本発明に用いる脂肪族ポリエステルとしては、直鎖脂肪族ポリエステルおよび側鎖脂肪族ポリスチルのいずれも使用することができ、その構造は特に限定されない。ポリエステルは公知のいずれの方法で得てもよく、例えば、ジオールとジカルボン酸との重合、ヒドロキシ基を有するカルボン酸の重合、カブロラクトンの開環重合、微生物により產生されたもの等が挙げられる。

【0009】 直鎖脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン、ポリ-3-ヒドロキシプロピオネート、ポリ-4-ヒドロキシブチレート、ポリ-5-ヒドロキシバリレート、ポリ-7-ヒドロキシヘプタノエート、ポリ-8-ヒドロキシオクタノエート、ポリ-9-ヒドロキシノナノエート、ポリ-10-ヒドロキシデカノエート、ポリ-11-ヒドロキシウニデカノエート、ポリ-12-ヒドロキシデカノエート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリエチレンセバケート、ポリジエチレンセバケート、ポリメチルエチレンアジペート、ポリメチルエチレンセバケート、ポリテトラメチレンサクシネ

ート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリプロピレンオキサレート等が挙げられる。

【0010】側鎖脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリラクチド、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、ポリ-3-ヒドロキシバリレート、ポリ-3-ヒドロキシカプロエート、ポリ-3-ヒドロキシヘプタノエート、ポリ-3-ヒドロキシオクタノエート、ポリ-3-ヒドロキシノナノエート、ポリ-3-ヒドロキシデカノエート、ポリ-3-ヒドロキシデカノエート、ポリ-3-メチル-5-ヒドロキシバリート、ポリビバロクトン、ポリ-3,3-ジメチルプロピレンオキサレート、ポリ-3,3-ジメチルプロピレンアジペート等が挙げられが、これらに限定されるものではない。しかしながら、生分解性の面からは、置換基は炭素数1~9のアルキル基であることが好ましい。これら脂肪族ポリエステルは単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0011】本発明に用いる脂肪族ポリアミドは直鎖脂肪族ポリアミドまたは側鎖脂肪族ポリアミドのいずれでもよい。ポリアミドは公知の方法で製造されるものであってよく、例えば、ジカルボン酸とジアミンとの重合またはカブロラクタムの開環重合等が一般的である。好適な脂肪族ポリアミドの例としては、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン11、ナイロン12等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0012】これらの原料ポリエステルおよびポリアミドについては、特にその分子量は限定されず、市販のものをそのまま用いることもできる。脂肪族ポリエステルの数平均分子量は500~50000、特に好ましくは4000~10000程度である。脂肪族ポリアミドの数平均分子量は500~5000、特に好ましくは1000~2500である。

【0013】ポリエステルに対するポリアミドの含量が大きい程、優れた物性を有する共重合体が得られるが、その含量が多すぎるとアミド結合濃度が高くなり、分子相互の結合力が強くなつてその生分解性は悪くなる。したがつて、ポリエステルとポリアミドの合計に対するポリアミド含量は90モル%以下にするのが好ましい。実用的な物性を有する共重合体を得るためにには、ポリアミド含量は5モル%以上にするのが好ましい。さらに好ましくは、ポリアミドの含量は10~70モル%である。

【0014】水の添加量はエステル交換反応および/またはエステルーアミド交換反応の反応速度に関与する因子として重要であり、一般に共重合体構成ユニット単位総数に対し、100~1モル%、特に好ましくは30~4モル%程度を添加することが好ましい。これは添加された水がポリエステルおよび/またはポリアミドの解重合反応に供されるためである。したがつて水の添加量が

多すぎる場合、沸点の低い解重合体の割合が高くなり、減圧工程においてこれら解重合体の留出割合が高くなることによりポリマー収率が低くなるというマイナスの効果となる。一方、水の添加量が少なすぎる場合では、エステル交換および/またはエステルーアミド交換反応速度の向上は認められず、減圧工程を行つても高分子量共重合体を得ることができない。

【0015】本発明を実施する場合、1種または2種以上の脂肪族ポリエステルと1種または2種以上の脂肪族ポリアミドの混合物を、水の共存下、不活性ガス中で加熱融溶して攪拌し、原料ポリマー（脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリアミド）の融点に比べて明確に低い融点を有する生成物ポリマーが得られるまで反応を行つた後、減圧下で重合する。本発明において、融点を測定するには、パーキン・エルマー（PERKIN ELMER）社製示差走査熱量計DSC7を用ればよい。このとき、「低い融点」とは生成物ポリマーが原料ポリマー（脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリアミドの混合物）よりも少なくとも5℃低い融点、より好ましくは少なくとも10℃低い融点を有することを意味する。加熱温度は、原料ポリマーが均一に溶解する温度以上であればよく、あまり高すぎると原料ポリマーが熱分解する恐れがあり、好ましくない。

【0016】この場合、触媒として無水酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、テトラ-ローブチルチタネットなどの慣用のエステル交換触媒を用いてもよく、反応系を攪拌することによりエステルーアミド交換反応速度を高めることができる。

【0017】水共存下では、主にポリエステルとポリアミドの混合物の解重合反応による低分子化が起り、これに連続してあるいは競争してエステルーアミド交換反応が進行し、反応時間の経過とともにエステルーアミド交換反応割合が増加し、原料ポリエステルおよびポリアミドよりも分子量の著しく低い低分子量のエステルプロックと低分子量のアミドプロックが多数交互結合した共重合体が得られる。

【0018】本発明は共存した水による解重合反応に特徴を有するものであり、これによりポリエステルとポリアミドとの溶融混合体の溶融粘性は反応初期段階で速やかに低下し、水を共存させない従来法（特公昭57-26688号公報）に比べて交換反応効率が大きく向上する。さらに原料ポリマーに比べて明確に低い融点を有する共重合体が得られた時点で、反応系内を減圧状態にすることによって、脱水反応が起る。同時に縮合重合が起り、従来法に比べて非常に分子量が大きく、分子量分布の狭いポリエステルアミド共重合体を得ることができる。水成分を予め共存させないでエステルーアミド交換反応のみで共重合体の合成を行う場合、十分な交換反応速度を有する温度範囲においては、反応時間の経過とともに共重合体の分子量は著しく低下する傾向にあり、熱

分解による共重合体の着色化も顕著になる。また、反応系の減圧化に際しても、共重合体の分解、着色が著しく加速される方向にあり、本発明に見られるような急激な共重合体の高分子量化は起こらない。

【0019】本発明で得られるポリエステルアミド共重合体は低分子量のエステルブロックと低分子量のアミドブロックが多数交互に結合した構造を有しており、原料ポリアミドに比べて融点の低いもの程、より低分子量のブロックを含む。脂肪族ポリエステルアミド共重合体は、前記構造によって生分解性を示し、また平均アミドブロック長が短い（低分子量である）程、特に共重合体中のアミドブロックの平均重合度が25以下の整数の場合において、生分解性が優れることが報告されている（特公昭57-26688号公報）。したがって、原料の種類及び配合、反応温度、反応時間、触媒の種類及び量および水の量等を変更し、生成物の融点をコントロールすることにより、所望の生分解性を有するポリエステルアミド共重合体を得ることができる。

【0020】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）2.5kg、ナイロン6（数平均分子量12000、ユニチカ（株）製、A1020BRL）2.5kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）とを加圧及び減圧可能な反応装置に入れ、窒素雰囲気下で270℃に昇温し、攪拌しながら4時間反応を行った。その後、装置内雰囲気を減圧状態にし、水を留出させ、十分にトルクが上がったところで常圧に戻し、払い出した後に溶融反応物を放冷して、共重合体を得た。

【0021】得られた試料について、パーキン・エルマー（PERKIN ELMER）社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は123℃であり、原料ナイロン6に比べて約100℃低い値であった。次に、ポリエステルに対して良溶媒であり、ポリアミドに対して貧溶媒であるクロロホルムを用いてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分を分けた。その可溶分（回収率12.6重量%）および不溶分（81.9重量%）について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、可溶分および不溶分の両方とも、ポリエステル結合に基づく吸収（1720cm⁻¹付近）とポリアミド結合に基づく吸収（1640および1545cm⁻¹付近）を示し、得られた試料がポリエステルアミド共重合体であることが確認された。

【0022】次に、この試料の溶液粘度（m-クレゾール溶媒、濃度：0.5g/dl、測定温度：25℃）を測定した結果、極限粘度は0.91であった。また、ウォーターズ（Waters）社製ALC/GPCを用いたゲ

ルパーミエーションクロマトグラフィー（カラム：Waters ultrastyragel linear (7.8mmφ×30cm) 2本、m-クレゾール溶媒、検出器：示差屈折計、標準物質：単分散ポリスチレン）による分子量測定の結果、数平均分子量が48000、重量平均分子量が87000、分散度が1.8であった。得られた共重合体の色調は良好であり、ほとんど着色は認められなかった。

【0023】実施例2

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）1.5kg、ナイロン6（数平均分子量12000、ユニチカ（株）製、A1020BRL）3.5kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0024】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は165℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分（回収率5.7重量%）と不溶分（91.3重量%）について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料がポリエステルアミド共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は1.09、数平均分子量が59000、重量平均分子量が112000、分散度が1.9であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0025】実施例3

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）3.5kg、ナイロン6（数平均分子量12000、ユニチカ（株）製、A1020BRL）1.5kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0026】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は104℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料がポリエステルアミド共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は0.90、数平均分子量が37000、重量平均分子量が64000、分散度が1.7であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0027】実施例4

窒素雰囲気下での加熱温度が260℃である以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は162℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を

7

行った。その結果、得られた試料がポリエステルアミド共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は0.98、数平均分子量が51000、重量平均分子量が92000、分散度が1.8であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0028】実施例5

窒素雰囲気下での加熱温度が250℃である以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は186℃であった。次に、実施例1と同様にしてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、得られた試料がポリエステルアミド共重合体であることが確認された。また、この試料の極限粘度は0.94、数平均分子量が49000、重量平均分子量が73000、分散度が1.5であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0029】実施例6

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）1.8kg、ナイロン6（数平均分子量20000）3.2kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0030】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は102℃であった。また、この試料の極限粘度は1.04、数平均分子量が58000、重量平均分子量が96000、分散度が1.8であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0031】実施例7

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）1.65kg、ナイロン6.6（数平均分子量20000）3.35kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0032】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は163℃であった。また、この試料の極限粘度は0.94、数平均分子量が51000、重量平均分子量が79000、分散度が1.5であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0033】実施例8

ポリエチレンサクシネット（数平均分子量20000）2.9kg、ナイロン6（数平均分子量12000、ユニ

10

チカ（株）製、A1020BRL）2.1kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0034】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は183℃であった。また、この試料の極限粘度は0.79であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

【0035】実施例9

ポリエチレンサクシネット（数平均分子量20000）3.1kg、ナイロン6（数平均分子量12000、ユニチカ（株）製、A1020BRL）1.9kg、無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）および水200g（4重量%）を用いる以外は実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0036】得られた試料について、パーキン・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は189℃であった。また、この試料の極限粘度は0.99であった。得られた共重合体の色調は良好であり、全く着色は認められなかった。

20

【0037】比較例1

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカー（株）製、トーン（商標）P-787）2.5kg、ナイロン6（数平均分子量12000、ユニチカ（株）製、A1020BRL）2.5kg、及び無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）とを加圧及び減圧可能な反応装置に入れ、窒素雰囲気下で270℃に昇温し、攪拌しながら4時間反応を行った。その後、溶融反応物を放冷して、共重合体を得た。

30

【0038】得られた試料について、パーキン・エルマー（PERKIN ELMER）社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は165℃であった。次に、ポリエステルに対して良溶媒であり、ポリアミドに対して貧溶媒であるクロロホルムを用いてソックスレー抽出を行い、可溶分と不溶分を分けた。その可溶分（回収率29.5重量%）および不溶分（68.2重量%）について赤外吸収スペクトル分析を行った。その結果、可溶分および不溶分の両方とも、ポリエステル結合に基づく吸収（1720cm⁻¹付近）とポリアミド結合に基づく吸収（1640および1545cm⁻¹付近）を示し、得られた試料がポリエステルアミド共重合体であることが確認された。

40

【0039】次に、この試料の溶液粘度（ヒクレゾール溶媒、濃度：0.5g/dl、測定温度：25℃）を測定した結果、極限粘度は0.41であった。得られた共重合体は極めて脆いものであった。

【0040】比較例2

反応時間が6時間である以外は比較例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、パーキン・エル

9

マーソー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は146°Cであった。また、この試料の極限粘度は0.38であった。

【0041】比較例3

比較例2と同様にして6時間反応を行った後、装置を密閉状態にし、2時間攪拌した後、常圧に戻し、溶融反応物を払い出し、放冷して共重合体を得た。得られた生成物は著しく着色しており、褐色を呈していた。これは、減圧操作によって単に分解が促進されたためと考えられる。

【0042】比較例4

反応時間が8時間であり、窒素密閉気下での加熱温度が250°Cである以外は比較例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、マーソー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は201°Cであった。また、この試料の極限粘度は0.68であった。この試料は比較例1に比較して脆性が改善されているが、エステルーアミド交換反応はほとんど進行していないと考えられる。

【0043】比較例5

ポリカプロラクトン（数平均分子量80000、日本ユニカ（株）製、トーン（商標）P-787）1.8kg、ナイロン12（数平均分子量20000）3.2kgおよび無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）を用いる以外は比較例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、マーソー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は185°Cであった。また、この試料の極限粘度は0.39であった。

【0044】比較例6

ポリエチレンサクシネット（数平均分子量20000）2.9kg、ナイロン6（数平均分子量12000、ユニチカ（株）製、A1020BRL）2.1kgおよび無水酢酸亜鉛25g（0.5重量%）を用いる以外は比較例1と同様にして共重合体を得た。得られた試料について、*

*マーソー・エルマー社製の示差走査熱量計DSC7を用いて融点を測定した。試料の融点は185°Cであった。また、この試料の極限粘度は0.39であった。

【0045】次に、実施例および比較例から得られた共重合体についての生分解性評価および物性評価を行った結果について説明する。

試験例1

脂肪族ポリエステルアミド共重合体は、前述したように、低分子量のエステルブロックと低分子量のアミドブロックが交互に共重合することによって生分解性を示し、また平均アミドブロック長が短い程、共重合体の融点が低くなると共に、共重合体中のアミドブロックの平均重合度が25以下の整数の場合において、生分解性が優れることが報告されている（特公昭一26688号公報）。

【0046】実施例の共重合体の融点は、いずれも原料ポリアミドに比べて大きく低下しており、測定の結果によつて、平均アミドブロック長が20以下であることが確認されている。したがつて、実施例の共重合体は、いずれも優れた生分解性を有すると言える。

【0047】さらに、実施例に示した共重合体の生分解性を評価するため、それぞれの共重合体のフィルムを土壤中に3ヶ月間埋め、形状観察を行つた。その結果、実施例の共重合体はいずれもフィルム上にカビ（糸状菌）が生え、かつ無数の微細な穴があつておつり、フィルム形状は明らかに崩れていますのが観察された。したがつて、本発明で得られた共重合体は生分解性に優れていることがわかる。

【0048】試験例2

実施例および比較例より得られた共重合体フィルムの引張強度を測定した。その結果を表1に示す。表1より明らかのように、本発明で得られた共重合体は引張強度に優れている。

【0049】

【表1】

	引張り強度 (kg/cm ²) *
実施例 1	410
実施例 2	490
実施例 3	390
比較例 1	220
比較例 2	180
比較例 4	170

* 未延伸フィルムにおいて測定

【0050】

50 【発明の効果】本発明によれば、優れた物性を有する生

11

分解性ポリエステルアミド共重合体を得ることができる。本発明で得られた共重合体は、土壤などの自然環境中で完全に分解されるとともに、引張強度、耐熱性（融点）等の物性も良好で、使い捨ての容器、カップ、シート、袋、紐、フィルム、繊維、コーティング剤、パイン

12

ダー、成形品等に使用することができる。さらに医薬分野では、その生分解性を利用して手術用の糸や体内における徐放化薬剤担体として利用し得るものであるが、これに限られるわけではなく広い分野での応用が期待できる。

フロントページの続き

(72)発明者 河西 将利
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内
(72)発明者 岩屋 嘉昭
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 中道 喜久美
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内
(72)発明者 田村 恒雄
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内